



INVERSIONE SINGOLETTO-TRIPLETTO IN NITRURO DI CARBONIO

Una recente ricerca basata sull'impiego della spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica ha permesso per la prima volta di osservare l'inversione singoletto-tripletto nello stato eccitato del nitrato di carbonio, un semiconduttore allo stato solido di notevole importanza nell'ambito della fotocatalisi. Questa ricerca è stata premiata con il premio Primo Levi 2023.

La ricerca nell'ambito della cattura dell'energia solare e la sua conversione in energia chimica si concentra da tempo su materiali economici e privi di elementi critici, che siano in grado di assorbire la luce visibile. Il nitrato di carbonio (CN) è un semiconduttore polimerico allo stato solido che possiede queste proprietà, ma caratterizzato da scarsa efficienza per via della rapida ricombinazione delle specie foto-generate. Qualunque strategia per migliorarne l'efficienza richiede di conoscere nel dettaglio la sua fotofisica e la sua fotochimica, in particolare i processi di evoluzione delle specie foto-generate e la loro reattività [1]. La bassa costante dielettrica di CN permette l'esistenza di eccitoni, coppie elettrone-buca correlati, che possono presentarsi sia in stato di singoletto che di tripletto di spin. Gli eccitoni di tripletto, la cui ricombinazione è spin-proibita, possiedono tempi di vita compatibili con la reattività chimica (ns-ms). Questo permette loro di reagire direttamente oppure di evolvere in *charge carriers* su scale dei tempi più lunghi con maggiore probabilità di diffondere alla superficie del catalizzatore e lì reagire a loro volta. In CN è stato predetto teoricamente, ma mai fino ad ora osservato sperimentamente,

che lo stato di tripletto si trova ad energia maggiore dello stato di singoletto [2]. Questa inusuale inversione energetica, comunemente chiamata inversione della regola di Hund, permette in linea di principio di preservare nel tempo l'energia di eccitazione luminosa, con un potenziale benefico in applicazioni ottiche e catalitiche.

La prima osservazione sperimentale dell'inversione tra stati di singoletto e tripletto nel CN polimerico è al centro del lavoro pubblicato su *Angewandte Chemie* dal titolo "Singlet-Triplet Energy Inversion in Carbon Nitride Photocatalysts" (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202313540>) [3], ed è stata possibile grazie all'impiego della spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica

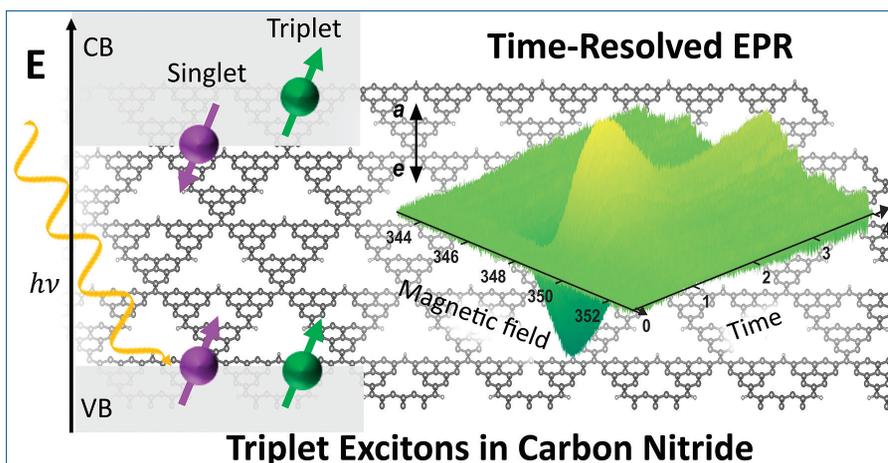


Fig. 1 - Immagine riassuntiva dell'oggetto della ricerca [3]

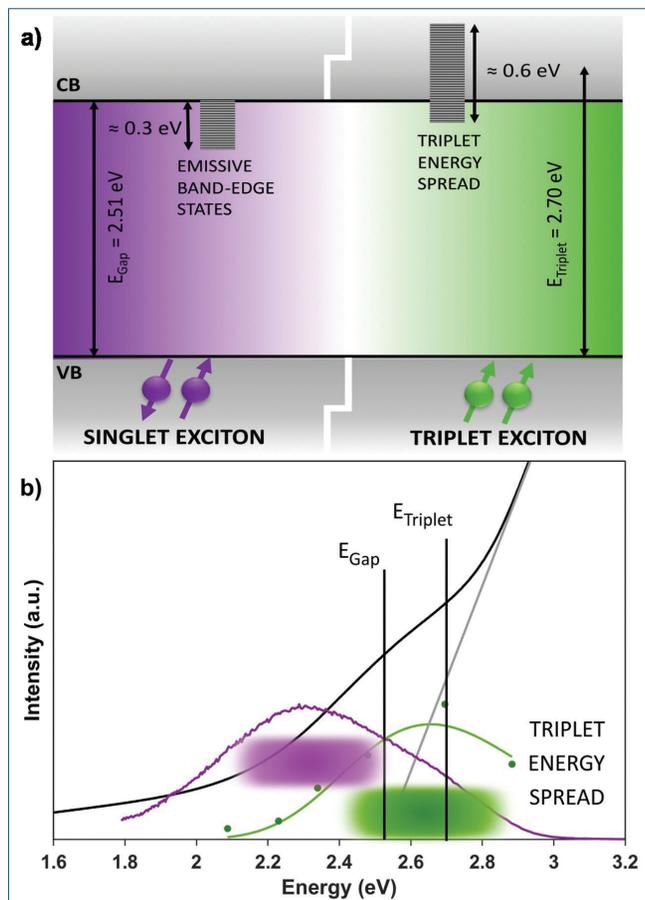


Fig. 2 - a) Diagramma di Jablonski illustrativo dell'inversione singoletto-tripletto e b) risultati sperimentali che hanno portato al risultato [3]

risolta nel tempo (TR-EPR), in combinazione con la spettroscopia di assorbimento e di emissione ottica. Il TR-EPR consente, a differenza di altri metodi, di osservare direttamente la nascita e l'evoluzione temporale di uno stato di tripletto foto-generato. Seguendo la sua formazione a diverse lunghezze d'onda di eccitazione, è stato possibile tracciare il profilo della banda di assorbimento dello stato di tripletto, estraendolo senza ambiguità dal generale comportamento ottico del CN. Questo ha permesso di assegnare l'energia allo stato di tripletto, che risulta maggiore del corrispondente singoletto, e ha anche permesso di collocare il tripletto all'interno del panorama energetico del semiconduttore, completandone il diagramma di Jablonski. Questo lavoro è frutto di una collaborazione tra l'Università di Torino e l'Università di Trieste coordinata dal Prof. Enrico Salvadori dell'Università di Torino. Coautori della ricerca sono Arianna Actis, Prof.

Michele Melchionna, Dott. Giacomo Filippini, Prof. Paolo Fornasiero, Prof. Maurizio Prato e Prof. Mario Chiesa. Inoltre, la Dott.ssa Actis, primo autore del lavoro e attualmente ricercatrice post-dottorato presso l'Université Claude Bernard di Lione, è stata insignita del Premio Primo Levi 2023 assegnato dal Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana. Questo lavoro rappresenta un'ulteriore tappa di una più ampia ricerca incentrata sullo studio delle specie paramagnetiche native e foto-generate in CN. In particolare, a partire dallo studio dell'influenza della morfologia del CN sulla sua reattività [4], già in precedenza era stato possibile caratterizzare l'energia e la distribuzione spaziale delle specie foto-generate [5]. Con lo studio dello stato di tripletto transiente si è dunque aggiunto un importante tassello alla descrizione della fotofisica del CN, di cui potrà beneficiare la comprensione della sua fotochimica. Si tratta dunque di una ricerca completa e di vasto respiro su uno dei materiali di punta nell'attuale panorama della fotocatalisi che, allo stesso tempo, ha permesso di sviluppare tecniche di indagine innovative e non-convenzionali per sistemi allo stato solido.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Actis *et al.*, *ChemPhotoChem*, 2024, **8**, 4, e202300203, DOI: doi.org/10.1002/cptc.202300203
- [2] J. Ehrmaier *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 8099, DOI: doi.org/10.1021/acs.jpca.9b06215
- [3] A. Actis *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**, 48 e202313540, DOI: doi.org/10.1002/anie.202313540
- [4] F. Longobardo *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2021, **5**, 7267, DOI: doi.org/10.1039/D1QM01077H
- [5] A. Actis *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, 43, e202210640, DOI: doi.org/10.1002/anie.202210640

Singlet-Triplet Energy Inversion in Carbon Nitride

Time-resolved EPR (TR-EPR) demonstrates the formation of well-defined spin triplet excitons in carbon nitride. By employing monochromatic light excitation in the VIS range the triplet exciton is proved to lie above the corresponding singlet.